

517, 115

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Retro PCT/PIC

03 DEC 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102079 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 67/02 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06963 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2003年6月2日 (02.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-161788 2002年6月3日 (03.06.2002) JP
特願2002-226314 2002年8月2日 (02.08.2002) JP
特願2002-325302 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目 2番8号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 中山 誠治 (NAKAYAMA, Seiji) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 原 厚 (HARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 仲井 保樹 (NAKAI, Yasuki) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 丸山 岳 (MARUYAMA, Gaku) [JP/JP]; 〒914-8550 福井県 敦賀市 東洋町 10番24号 東洋紡績株式会社内 Fukui (JP). 衛藤 嘉孝 (ETHO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒520-0528 滋賀県 滋賀郡 志賀町 高城 248番の20 Shiga (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER COMPOSITION AND PACKAGING MATERIAL COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料

(57) Abstract: A polyester composition which comprises 100 parts by weight of a thermoplastic polyester and 0.1 to 50 parts by weight of a partially aromatic polyamide, wherein the polyester composition has an alkali metal atom content in the range of 0.1 to 300 ppm and preferably has a phosphorus atom content of 5 to 200 ppm, and further preferably provides a molded product having a Color-L value of 80.0 or more by the injection molding at 290 °C and a haze of 20 % or less; and a polyester packaging material comprising the polyester composition. The partially aromatic polyamide is preferably a polyamide containing a metaxylylene group. The polyester composition can provide a formed product being excellent in transparency, heat stability, fragrance holding property and gas barrier property.

(57) 要約: 本発明は、熱可塑性ポリエステルに部分芳香族ポリアミドを配合した、透明性、熱安定性および香味保持性、あるいは透明性、熱安定性、香味保持性およびガスバリアー性に優れたポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料に関する。本発明のポリエステル組成物は、アルカリ金属原子が0.1～300ppm、リン原子が5～200ppm含まれることが好ましい。また、本発明のポリエステル組成物を290℃の成形温度で射出成形して得られた成形体のColor-L値が80.0以上であり、かつヘイズが20%以下であることが好ましい。なお、部分芳香族ポリアミドとしては、メタキシリレン基含有ポリアミドが好ましい。

WO 03/102079 A1

明細書

ポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料

技術分野

- 5 本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル組成物およびそれからなる透明性、熱安定性および香味保持性に優れ、またガスバリアー性に優れたポリエステル包装材料に関するものである。

背景技術

- 10 ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称することがある）などの熱可塑性ポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。さらに、熱可塑性ポリエステルは、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れ
- 15 ているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器等の包装材料の素材として最適である。

- しかしながら、PETは、熔融重縮合時の副生物としてアセトアルデヒド（以下、AAと略称することがある）を含有する。また、PETは、中空成形体等の成形体を熱成形する際に熱分解によりアセトアルデヒドを生成し、得られた成形
- 20 体の材質中のアセトアルデヒド含有量が多くなり、中空成形体等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

- かかる問題を解決するために、従来より熱可塑性ポリエステル成形体中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。一般的には、熔融重縮合したプレポリマーを固相重合することによってAA含有量を低下させ
- 25 た熱可塑性ポリエステルを用いる方法、融点がより低い共重合熱可塑性ポリエステルを使用して成形時のAA生成を低下させる方法、熱成形時における成形温度を可及的に低くする方法および熱成形時におけるせん断応力を可及的に小さくする方法等が知られている。

 近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とする熱可塑性ポリエステル製容器

は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したりまたは充填後加熱して殺菌されるが、前記の方法による熱可塑性ポリエステル成形体材質中のAA含有量低減だけでは、これらの容器内容物の風味や臭いが改善されないことが判明し、改善が求められている。

かかる問題を解決する技術として、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂を0.05重量部以上、1重量部未満の量を添加したポリエステル組成物を用いる方法（特公平6-6662号公報）や、熱可塑性ポリエステルに、末端アミノ基濃度のある範囲に規制した特定のポリアミドを含有させたポリエステル組成物からなるポリエステル製容器（特公平4-71425号公報）が提案されているが、ミネラルウォーター等の低フレーバー飲料用の容器としては、なお飲料の風味、臭いの点で不十分な場合があることも判ってきた。

また一方、PETを主体とする熱可塑性ポリエステル包装材料は前記のとうりガスバリアー性に優れているが、ビタミンC等のように酸素に非常に敏感な化合物を含有する内容物用の中空成形体等としては不満足であることが判明し、改善が求められている。

このような問題を解決する技術として、我々は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂1~100重量部を含有させた熱可塑性ポリエステル中空成形体（特公平4-54702号公報）を提案した。しかしながら、このようなポリエステル組成物からなる中空成形体に充填された飲料、特に低フレーバー飲料の風味や臭いが問題となることが判ってきた。

また、耐熱性の良好な熱可塑性ポリエステル系フィルムを金属板にラミネートし、前記ラミネート金属板を清涼飲料、ビール、缶詰等の主として食料品容器用金属缶に利用することが検討されている。このような用途において、香味保持性を改良するために、アセトアルデヒド含有量を20ppm以下にした金属板張り合わせ用熱可塑性ポリエステルフィルム（特開平5-339393号公報）が提案されているが、このような手段を用いても問題の完全な解決にはならないこと

が判明し、改善が求められている。

本発明は、前記の従来技術の問題点を解決することにより、透明性、熱安定性
および香味保持性、あるいは透明性、熱安定性、香味保持性およびガスバリアー
性に優れたポリエステル組成物及びそれからなるポリエステル包装材料を提供す
5 ることを目的とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、評価に用いた段付き成形板の上面図である。

図 2 は、評価に用いた段付き成形板の側面図である。

10

発明の開示

本発明者らは、熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、部分芳香族ポリアミド
0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物を用いて、透明性と香味保持
性、あるいは透明性、香味保持性およびガスバリアー性に優れたポリエステル包
15 装材料およびその製造について検討した結果、前記ポリエステル組成物中のアル
カリ金属原子含有量あるいは前記ポリエステル包装材料中のアルカリ金属原子含
有量が透明性、香味保持性に関係があることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明のポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステル 100 重量部
と、部分芳香族ポリアミド 0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物で
20 あって、ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が 0.1～300 p p
m の範囲内であることを特徴とする。

また、本発明は熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、部分芳香族ポリアミド
0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物であって、ポリエステル組成
物中のリン原子含有量が 5～200 p p m であることを特徴とする。

さらに、本発明は芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を主体
とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主体とするグリコール成分と
からなる熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、部分芳香族ポリアミド 0.01～
30 重量部とからなるポリエステル組成物であって、該ポリエステル組成物を 2
90℃の成形温度で射出成形して得られた成形体の Color-L 値が 80.0

以上であり、かつヘイズが20%以下であることを特徴とするポリエステル組成物である。この場合にアンチモン原子の含有量は200ppm以下であることが好ましい。さらに上記において、熱可塑性ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が0.1~300ppm、リン原子含有量が5~200ppmであることができる。

さらには、熱可塑性ポリエステル100重量部と、部分芳香族ポリアミド0.01~100重量部、アミノ基含有化合物 5×10^{-4} ~1重量部とからなることを特徴とするポリエステル組成物である。

この場合において、部分芳香族ポリアミドがメタキシリレン基含有ポリアミドであることが好ましい。

この場合において、前記熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート主たる繰り返し単位とするポリエステルであることが好ましい。

この場合において、前記ポリエステル組成物を射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量(A_t)(ppm)と、射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量(A_0)(ppm)との差($A_t - A_0$)が、20ppm以下であることが好ましい。

ここで、ポリエステル組成物を射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量(A_t)とは、後述する実施例の測定方法(7)に従って測定した値である。

この場合において、熱可塑性ポリエステル由来の環状3量体の含有量が0.7重量%以下であることができる。

この場合において、290℃で30分間熔融処理した際の熱可塑性ポリエステル由来の環状3量体増加量が0.4重量%以下であることをができる。

さらには、本発明のポリエステル包装材料は上記のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とするポリエステル包装材料である。

包装材料は、中空成形体、シート状物、フィルムの少なくともいずれかであることができる。

以下、本発明のポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料の実施の形態を具体的に説明する。

＜ポリエステル＞

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 85 モル%以上含む熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましくは 90 モル%以上、最も好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 95 モル%以上含む熱可塑性ポリエステルである。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

前記熱可塑性ポリエステル中に共重合成分として使用される酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

前記熱可塑性ポリエステル中に共重合成分として使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

さらに、熱可塑性ポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、

例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルパリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの一好ましい例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどを含む線状共重合熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を95モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称）、ポリ（エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-エチレン-2,6-ナフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-ジオキシエチレンテレフタレート）共重合体などが挙げられる。

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を95モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ（エチレン-2,6-ナフタレート-エチレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレン-2,6-ナフタレート-エチレンイソフタレート）共重合体、ポリ（エチレン-2,6-ナフタレート-ジオキシエチレン-2,6-ナフタレート）共重合体などが挙げられる。

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの好ましいその他の例としては、プロピレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステル、

1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステル、またはブチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

前記の熱可塑性ポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。即ち、PETの場合には、テレフタル酸とエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物またはAl化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、またはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物またはAl化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて主として減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらに熱可塑性ポリエステルの極限粘度を増大させ、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド含有量や環状エステル3量体含有量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

前記のエステル化反応、エステル交換反応、熔融重縮合反応および固相重合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用されるSb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として250ppm以下になるように添加することが好ましい。好ましい上限は200ppmより好ましい上限は190ppm、更に好ましい上限は180ppmである。本発明に用いられるポリエステル中に残存するアンチモン原子

の含有量が250ppmより多いと、本発明のポリエステル組成物から得られる成形体にアンチモン由来の黒ずみが発生しやすくなり、透明性が乏しくなる場合がある。好ましい下限は50ppmであり、より好ましい下限は70ppmである。50ppmより少ないとポリエステルの重縮合反応が遅くなり、生産性に乏しくなるため実用的ではない場合がある。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用されるGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等が挙げられる。Ge化合物を使用する場合、その使用量は熱可塑性ポリエステル中のGe残存量として5~150ppm、好ましくは10~100ppm、更に好ましくは15~70ppmである。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用されるTi化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1~10ppmの範囲になるように添加する。

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用されるAl化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムiso-プロポキサイド、アル

ミニウム n -ブトキシド、アルミニウム t -ブトキシドなどアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ iso -プロポキシドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。A 1 化合物は、生成ポリマー中の A 1 残存量として 5 ~ 200 ppm の範囲になるように添加する。

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル製造において、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキシド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として 1 ~ 50 ppm の範囲になるように添加する。

前記の触媒化合物は、前記熱可塑性ポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

また、安定剤として種々のリン化合物を使用することができる。本発明で用いられるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、

フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。リン化合物は、生成ポリマー中のリン残存量として5～100ppmの範囲になるように前記の熱可塑性ポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することが好ましい。

- 5 本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.55～1.50デシリットル/グラム、より好ましくは0.58～1.30デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.55デシリットル/グラム未満では、得られた包装材料等の機械的特性が悪い。また1.50デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、包装材料が黄色に着色する等の問題が起こる。
- 10

- 15 また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルの極限粘度は0.40～1.00デシリットル/グラム、好ましくは0.42～0.95デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.40デシリットル/グラム未満では、得られた包装材料等の機械的特性が悪い。また、1.00デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、包装材料が黄色に着色する等の問題が起こる。
- 20

- 25 本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.3～5mm、好ましくは1.5～4.5mm、さらに好ましくは1.6～4.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.3～4mm、径は1.3～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10～30mg/個の範囲が実用的である。

また本発明に用いられる前記熱可塑性ポリエステル3量体の含有量は、好ましくは0.70重量%以下、より好ましくは0.60重量%以下、さらに好ましくは0.50重量%以下、特に好ましくは0.45以下である。本発明のポリエステル組成物から耐熱性の中空成形体等を成形する場合、環状エステル3量体の含有量が0.70重量%を超える含有量のポリエステルを使用する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。また、シート状物を製膜する場合には、冷却ロールやタッチロールの汚れが激しく、表面状態の悪い、透明性に劣るシート状物しか得られない。なお、環状エステル3量体とは、テレフタル酸とエチレングリコールとから構成される環状3量体のことである。

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルは、290℃で30分間熔融処理した際の環状3量体の増加量が0.4重量%であることが好ましい。このようなポリエステルは熔融重縮合後や固相重合後に得られたポリエステルに残存する重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。

ポリエステル中の重縮合触媒を失活処理する方法としては、熔融重縮合後や固相重合後にポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

これらの方法は、特開平3-174441号公報、特開2000-72867号公報等に詳細が記載されており、この方法を用いることにより製造することができる。

また重縮合触媒を失活させる別の手段として、リン化合物を熔融重縮合後または固相重合後のポリエステルの熔融物に添加、混合して重合触媒を不活性化する方法が挙げられる。

熔融重縮合ポリエステルの場合には、熔融重縮合反応終了後のポリエステルと、リン化合物を配合したポリエステル樹脂とを熔融状態で混合できるラインミキサー等の機器中で混合して重縮合触媒を不活性化する方法が挙げられる。

また固相重合ポリエステルにリン化合物を配合する方法としては、固相重合ポリエステルにリン化合物をドライブレンドする方法やリン化合物を熔融混練して配合したポリエステルマスターバッチチップと固相重合ポリエステルチップを混

合する方法によって所定量のリン化合物をポリエステルに配合後、押出機や成形機中で熔融し、重縮合触媒を不活性化する方法等が挙げられる。

使用されるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、
5 リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニール
エステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブ
チルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステ
ル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホ
ン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、
10 フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステ
ル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用
してもよく、また2種以上を併用してもよい。

一般的に熱可塑性ポリエステルは、製造工程中で発生する、共重合成分及び該
共重合成分含量が熱可塑性ポリエステルのチップと同一である微粉、すなわち、
15 ファインをかなりの量含んでいる。このようなファインは熱可塑性ポリエステ
ルの結晶化を促進させる性質を持っており、多量に存在する場合には、このよう
なファインを含む前記ポリエステル組成物から成形した成形体の透明性が非常に悪
くなったり、またボトルの場合には、ボトル口栓部結晶化時の収縮量が規定値の
範囲内に収まらずキャップで密栓できなくなるという問題が生じる。したがって、
20 本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル中のファインの含有量は1000ppm
以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さら
に好ましくは300ppm以下、特に好ましくは200ppm以下、最も好まし
くは100ppm以下であることが望ましい。

25 <部分芳香族ポリアミド>

本発明に係る部分芳香族ポリアミドは、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン
とから誘導される単位を主構成単位とするポリアミド、または芳香族ジカルボ
ン酸と脂肪族ジアミンとから誘導される単位を主構成単位とするポリアミドであ
る。

本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4，4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

- 5 本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する脂肪族ジカルボン酸成分としては、直鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、さらに炭素数4～12のアルキレン基を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸が特に好ましい。このような直鎖状脂肪族ジカルボン酸の例としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸およびこれらの機能的誘導体などを挙
- 10 げることができる。

本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する芳香族ジアミン成分としては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンなどが挙げられる。

- 15 本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成する脂肪族ジアミン成分としては、炭素数2～12の脂肪族ジアミンあるいはその機能的誘導体である。脂肪族ジアミンは直鎖状の脂肪族ジアミンであっても分岐を有する鎖状の脂肪族ジアミンであってもよい。このような直鎖状の脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1，3-プロピレンジアミン、テトラ
- 20 メチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

【0001】

- 25 また本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分として、上記のような芳香族ジカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸以外に脂環族ジカルボン酸を使用することもできる。脂環族ジカルボン酸としては、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

また本発明に係る部分芳香族ポリアミドを構成するジアミン成分として、上記のような芳香族ジアミンや脂肪族ジアミン以外に脂環族ジアミンを使用することもできる。脂環族ジアミンとしては、シクロヘキサンジアミン、ビス-(4, 4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環族ジアミンが挙げられる。

- 5 前記のジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、 ϵ -カプロラクタムの使用が望ましい。

【0001】

- 10 本発明に係る部分芳香族ポリアミドの好ましい例としては、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するメタキシリレン基含有ポリアミド
- 15 である。

また本発明に係る部分芳香族ポリアミドは、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3塩基以上の多価カルボン酸から誘導される構成単位を実質的に線状である範囲内で含有していてもよい。

- これらポリアミドの例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸/ ϵ -カプロラクタム共重合体、
- 20 メタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸/ ω -アミノカプロン酸共重合体等が挙げられる。
- 25

【0001】

また本発明に係る部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸

とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するポリアミドである。

これらポリアミドの例としては、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／イソフタル酸共重合体、ポリノナメチレンテレフタルアミド、ポリノナメチレンイソフタルアミド、ノナメチレンジアミン／テレフタル酸／イソフタル酸共重合体、ノナメチレンジアミン／テレフタル酸／アジピン酸共重合体等が挙げられる。

【0001】

また本発明に係る部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸以外に、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等を共重合成分として使用して得た、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するポリアミドである。

これらポリアミドの例としては、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、ヘキサメチレンジアミン／イソフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／アジピン酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体等が挙げられる。

前記の部分芳香族ポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱し、水および重縮合反応で生ずる水を除去しながら熔融状態で重縮合させる方法、あるいはジアミンとジカルボン酸を加熱し、熔融状態で常圧下、あるいは引き続き真空下に直接反応させて重縮合させる方法等により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度の部分芳香族ポリアミドを得ることができる。

前記の部分芳香族ポリアミドの重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良い

しまた連続式反応装置で行っても良い。

本発明に用いられる部分芳香族ポリアミドの製造の際には、熱安定性を向上させてゲル化を防止するために下記化学式(A)で表されるアルカリ金属含有化合物を添加することが好ましい。前記部分芳香族ポリアミド中のアルカリ金属原子含有量は、1～1000ppmの範囲内にあることが好ましい。前記部分芳香族ポリアミド中のアルカリ金属原子含有量の下限は10ppm、さらには20ppm、特には30ppm以上であることが望ましく、上限は900ppm、さらには800ppm、特には750ppmであることが望ましい。



10 (ただし、Zはアルカリ金属、R_gは水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、-C(O)CH₃または-C(O)OZ'、(Z'は水素、アルカリ金属))

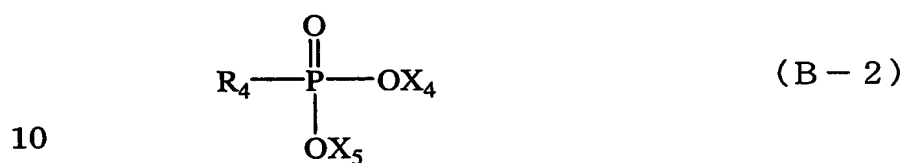
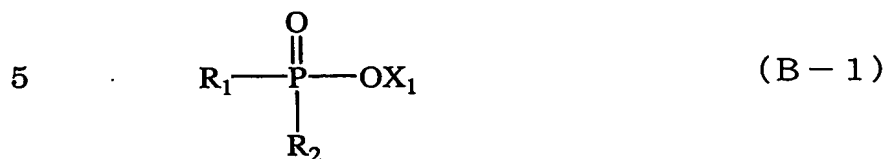
化学式(A)で表されるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびアルカリ土類金属を含むアルカリ土類化合物などが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

また前記部分芳香族ポリアミドの製造の際には、熱劣化によるゲル化を防止するための安定剤として、リン化合物を添加して重合することが好ましい。

本発明に用いられる部分芳香族ポリアミド中の前記リン化合物由来のリン原子含有量をXとすると、 $0 < X \leq 500$ ppmの範囲であることが好ましい。下限は好ましくは0.1ppmであり、より好ましくは1ppmであり、さらに好ましくは5ppmである。上限は好ましくは400ppmであり、より好ましくは300ppmであり、さらに好ましくは250ppmである。Xが0、すなわちリン原子が全く含まれていないと、重縮合時のゲル化防止効果が劣る。一方、Xが上記範囲より多いとゲル化防止効果に限界が認められ、かつ不経済である。さらには、リンの還元作用により触媒のSbが還元され金属Sbとなり、color-L値を低下させる場合がある。color-L値を高くするには、Sb量が多い場合であれば、リンの含有量を低くすることが好ましい。

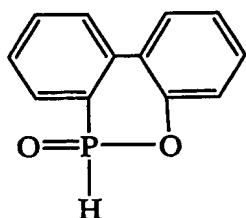
前記部分芳香族ポリアミド中に添加するリン化合物としては、下記化学式(B

－１）～（Ｂ－４）で表される化合物から選ばれる少なくとも１つを用いることが好ましい。

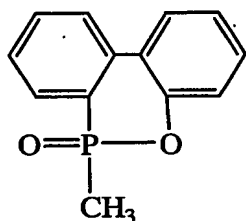


（ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ１個は互いに連結して環構造を形成してもよい）

化学式（Ｂ－１）で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、



または



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

- 5 化学式（B-2）で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

- 10 化学式（B-3）で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウムなどがある。

化学式（B-4）で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

- 15 本発明に用いられる部分芳香族ポリアミド中の全アルカリ金属の含有量（前記リン系安定剤に含まれるアルカリ金属原子の量と前記アルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属原子の量との合計量）が、同ポリアミド中のリン原子の含有量の1.0～6.0倍モルであることが好ましい。下限はより好ましくは1.5倍モル、さらに好ましくは2.0倍モル、特に好ましくは2.3倍モル、最も好ましくは2.5倍モルであり、上限はより好ましくは、5.5倍モル、更に好まし
- 20

くは5.0倍モルである。全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の1.0倍モルより少ないと、ゲル化が促進されやすくなる。一方、全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の6.0倍モルより多いと、重合速度が遅くなり、粘度も充分に上がらず、かつ特に減圧系ではかえってゲル化が促進され不経済である。

- 5 本発明で使用する前記化学式(A)および化学式(B-1)～(B-4)で表される化合物はそれぞれ単独で用いてもよいが、特に併用して用いる方が、ポリエステル組成物の熱安定性が向上するので好ましい。

- 10 本発明で用いられる部分芳香族ポリアミドに前記リン化合物や前記アルカリ金属含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中にこれらを添加するかあるいは前記重合体に熔融混合してもよい。

またこれらの化合物は同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

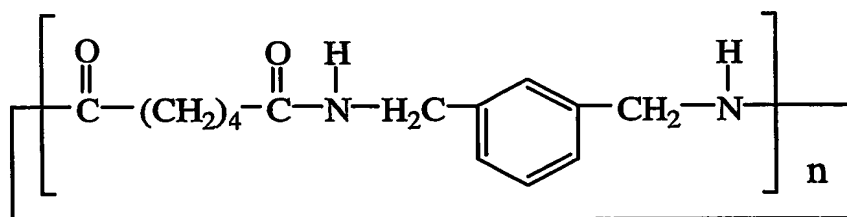
- 15 本発明に用いられる部分芳香族ポリアミドの相対粘度は、1.3～4.0、好ましくは1.5～3.0、より好ましくは1.7～2.5、さらに好ましくは1.8～2.0の範囲である。相対粘度が1.3以下では分子量が小さすぎて、本発明のポリエステル組成物からなる包装材料の機械的性質に劣ることがある。逆に相対粘度が4.0以上では、前記ポリアミドの重合に長時間を要し、ポリマーの劣化や好ましくない着色の原因となる場合があるだけでなく、生産性が低下しコストアップ要因となることがある。

- 20 また、本発明に用いられる部分芳香族ポリアミドの末端アミノ基濃度($\mu\text{mol/g}$)をAEG、また部分芳香族ポリアミドの末端カルボキシル基濃度($\mu\text{mol/g}$)をCEGとした場合、CEGに対するAEGの比(AEG/CEG)が、1.05以上であることが好ましい。部分芳香族ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比(AEG/CEG)が1.05より小さい場合は、本発明のポリエステル包装材料の風味保持性が乏しくなり、このようなポリエステル包装材料は低フレーバー飲料用の容器としては実用性に乏しい場合がある。また、部分芳香族ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比(AEG/CEG)が20を超える場合は、得られたポリエステル包装材料の着色が激しくなり商品価値がなくなるので好ましくない。

なお、前記部分芳香族ポリアミドには、出発物質として使用するジアミンとジ

カルボン酸とから構成される環状アミド 1 量体、環状アミド 2 量体、環状アミド 3 量体及び環状アミド 4 量体等の環状オリゴマー、前記ジカルボン酸および前記ジアミン等の未反応モノマー、および前記ジアミンと前記ジカルボン酸とからなる線状 2 量体、線状 3 量体等の線状オリゴマーが含まれている。重縮合方法や重縮合条件、あるいは生成ポリアミドの分子量等によってもそれらの含有量は異なるが、一例として環状アミド 1 量体は 0.2 ~ 2.0 重量%、環状アミド 2 量体は 0.1 ~ 2.0 重量%、環状アミド 3 量体は 0.1 ~ 1.0 重量%、環状アミド 4 量体は 0.005 ~ 0.5 重量%、線状オリゴマー類は 1 ~ 5000 ppm のオーダー、また未反応モノマー類は 0.1 ~ 2000 ppm のオーダーである。

ここで、部分芳香族ポリアミドがメタキシリレンジアミンとアジピン酸とから構成されるポリアミドである場合は、環状オリゴマーの化学式は下記の式で表され、 $n = 1$ の場合が環状アミド 1 量体である。



(上記式中、 n は 1 ~ 4 の整数を表す。)

部分芳香族ポリアミド中の環状アミド 1 量体の含有量は 0.9 重量%以下、好ましくは 0.8 重量%以下、さらに好ましくは 0.6 重量%以下であることが好ましい。

環状アミド 1 量体の含有量が 0.9 重量%を超える部分芳香族ポリアミドを用いると、得られた成形体に充填された内容物の香味保持性が悪くなり、また成形体成形時の金型内面や金型のガスの排気口、排気管に異物が付着するために生じる金型汚れが非常に激しくなる。なお、ここで言う環状アミド 1 量体の含有量は、ポリアミドが含む、環状アミド 1 量体の含有量を意味する。この環状アミド 1 量体含有量の下限值は、経済的な理由などから、0.001 ppm であることが好

ましい。環状アミド 1 量体は下記に記載する高速液体クロマトグラフ法によって測定することができる。

環状アミド 1 量体の含有量が 0.9 重量%以下の部分芳香族ポリアミドは、例えば下記のようにして製造することができる。すなわち、前記の製造方法で得られたポリアミドチップをメタノールあるいはエタノール等のアルコール類またはメタノール水溶液あるいはエタノール水溶液により加熱処理あるいは抽出処理することによって得ることができる。

例えば、加熱処理槽に前記のポリアミドチップを入れ、50%エタノール水溶液を加えて、約 50～60℃で処理して得られたチップを成形に供する。このような加熱処理等は、回分式処理装置で行っても良いしまた連続式処理装置で行っても良い。

また、本発明に用いられる部分芳香族ポリアミドは、重縮合時のメタキシリレンジアミン等のジアミンとアジピン酸等のジカルボン酸の添加比率を変更したり、また重縮合条件を変更することによっても得ることができる。

本発明のポリエステル組成物を構成する部分芳香族ポリアミドの三級窒素の含有量は、好ましくは 2.0 モル%以下、より好ましくは 1.5 モル%以下、さらに好ましくは 1.0 モル%以下である。三級窒素の含有量が 2.0 モル%を超える部分芳香族ポリアミドを含むポリエステル組成物を用いて得た成形体は、ゲル化物による着色した異物状物を含み、また色も悪くなることがある。特に延伸成形して得た延伸フィルムや二軸延伸中空成形体では、ゲル状物の存在する個所は正常に延伸されずに肉厚となって、厚み斑の原因となり、商品価値のない成形体が多く発生し、歩留まりを悪くする場合があります、最悪の場合は商品価値のない成形体しか得られないことがある。

また、三級窒素の含有量の下限は、製造上の理由から 0.001 モル%であることが好ましく、より好ましくは 0.01 モル%、さらに好ましくは 0.05 モル%、特に好ましくは 0.1 モル%である。三級窒素の含有量が 0.001 モル%未満の部分芳香族ポリアミドを製造しようとする際には、高度に精製した原料を用いる、劣化防止剤を大量に必要とする、重合温度を低く保つ必要がある等の生産性に問題が起こることがある。

なお、ここで言う三級窒素とは、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の両者であり、三級窒素の含有量は、二級アミド（ $-\text{NHCO}-$ ：通常の主鎖を構成するアミド）に基づく窒素に対するモル比（モル％）で表わした含有量である。

- 5 ポリアミド中にイミノ基が多い場合は、成形中にイミノ基部分とジカルボン酸末端が反応してゲル化物が発生する場合があります、ポリアミド中に三級アミドが多いとゲル化物が多くなることがある。

10 本発明に用いられる部分芳香族ポリアミドのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.0～5 mm、好ましくは1.2～4.5 mm、さらに好ましくは1.5～4.0 mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0～4 mm、径は1.0～4 mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は5～30 mg／個の範囲が実用的である。

15

<ポリエステル組成物>

本発明のポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステルと部分芳香族ポリアミドとの熔融混合体を成形加工した形状であることができる。成形加工した状態とは、ストランド状やチップ状、シリンダー状に限らず、中空成形体状、シート状、20 フィルム状およびこれらの粉碎物であっても良く、特にその形状を限定するものではない。

また、ポリエステル組成物は熱可塑性ポリエステルと、部分芳香族ポリアミドのチドライブレンド物であっても良く、熱可塑性ポリエステルと部分芳香族ポリアミドを含有するマスターバッチとのドライブレンド物であっても良い。

25

本発明のポリエステル組成物を構成する前記熱可塑性ポリエステルと部分芳香族ポリアミドとの混合割合は、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して前部分芳香族ポリアミド0.01重量部～50重量部であり、好ましくは0.01～30重量部である。前記のポリエステル組成物からAA含有量が非常に少なく香味保持性に優れたポリエステル組成物を得たい場合の部分芳香族ポリアミドの添

加量は、前記ポリエステル100重量部に対して0.01重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上、特に好ましくは0.5重量部以上であり、好ましくは5重量部未満、より好ましくは2重量部未満、さらに好ましくは1重量部未満であることが望ましい。

- 5 またガスバリアー性が非常に優れ、かつ実用性を損なわない透明性を持ち、かつAA含有量が非常に少なく香味保持性に優れたポリエステル組成物を得たい場合は、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して好ましくは2重量部以上、さらに好ましくは3重量部以上、特に好ましくは5重量部以上であり、好ましくは30重量部以下、より好ましくは25重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下であることが望ましい。

- 10 部分芳香族ポリアミドの混合量が、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.01重量部未満の場合は、得られたポリエステル組成物のAA含有量が低減されず、ポリエステル組成物内容物の香味保持性が非常に悪くなることがあり好ましくない。また、部分芳香族ポリアミドの混合量が、熱可塑性ポリエステル
- 15 100重量部に対して30重量部を超える場合は、得られたポリエステル成形体の透明性が非常に悪くなったり、またポリエステル包装材料の機械的特性も低下する場合があります好ましくない。

- 20 また、熱可塑性ポリエステルと部分芳香族ポリアミドの熔融混合物は熱可塑性ポリエステルと混合するためのマスターバッチとして用いることができる。マスターバッチとして使用する場合は、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して部分芳香族ポリアミド3重量部～50重量部であることが好ましい。

本発明のポリエステル組成物は、ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が、0.1～300ppmの範囲内にあることを特徴とする。

- 25 ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量の下限は、好ましくは1ppmであり、より好ましくは5ppmであることが好ましい。また前記ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量の上限は、好ましくは270ppmであり、より好ましくは250ppmであり、さらに好ましくは200ppmであることが好ましい。

ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が0.1ppm未満の場合は、

このようなポリエステル組成物を用いて成形体を製造する際に着色が激しかったり、焼けすじや未溶融物が発生しやすくなり、その結果、ポリエステル成形体の外観が悪くなる。一方、前記ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が300 ppmより多い場合は、焼けすじや未溶融物の発生はほとんどなくなるものの、得られる成形体の透明性や香味保持性が悪くなり、また分子量低下が起こり、機械的強度が低下したりする。

ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量を0.1～300 ppmの範囲内にする方法としては、用いる部分芳香族ポリアミドの量に応じて部分芳香族ポリアミドに含まれるアルカリ金属含有量を調整する、ポリエステルに含まれるアルカリ金属量を調整する、などといった方法を用いることができる。

本発明に用いられる前記部分芳香族ポリアミド中のアルカリ金属原子含有量は原子吸光分析法、発光分析法、誘導結合プラズマ（以下、ICPと略する）発光分析法、ICP質量分析法、蛍光X線分析法などによって求められ、アルカリ金属原子濃度により使い分けることができる。

また、本発明のポリエステル組成物はポリエステル組成物中のリン原子含有量が5～200 ppmであることを特徴とする。

ポリエステル組成物中のリン原子含有量の下限は、好ましくは6 ppmであり、より好ましくは7 ppmであり、さらに好ましくは8 ppmである。また前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量の上限は、好ましくは180 ppmであり、より好ましくは160 ppmであり、さらに好ましくは130 ppmである。

ポリエステル組成物中のリン原子含有量が5 ppm未満の場合は、このようなポリエステル組成物を用いて成形体を製造する際に着色が激しくなったり、焼けすじや未溶融物が発生しやすくなり、また成形加工時の熱劣化も大きい。一方、ポリエステル組成物中のリン原子含有量が200 ppmより多い場合は、熱安定性は優れ、焼けすじや未溶融物の発生はほとんどなくなるものの、得られた成形体の透明性や香味保持性が悪くなることもある。

ポリエステル組成物中のリン原子含有量を5～200 ppmの範囲内とする方法としては、用いる部分芳香族ポリアミドの量に応じて部分芳香族ポリアミドに含まれるリン原子含有量を調整する、ポリエステルに含まれるリン原子含有量

を調整する、などといった方法を用いることができる。

本発明のポリエステル組成物を下記の測定法（８）に記載した方法で射出成形して得られた成形体のColor-L値が80.0以上であり、かつヘイズが20%以下であることが好ましい。より好ましいColor-L値は82.0以上、さらに好ましくは84.0以上である。また、より好ましいヘイズは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。得られた成形体のColor-L値が80.0より小さい、もしくはヘイズが20%より高いと成形体の透明性が悪いだけでなく、外観が黒ずんで見えるので包装材料としての価値に乏しい場合がある。

ポリエステル組成物にアンチモン触媒を用いたポリエステルを用いた場合、前述したように、アンチモンがリンの作用により還元されて金属アンチモンとして析出し、外観が黒ずむ場合がある。従って、ポリエステル組成物のアンチモン含有量、リン原子含有量を調整することにより達成しることができる。

また、ポリエステルと部分芳香族ポリアミドは相溶性が低いため、組成物中の部分芳香族ポリアミドの含有量が高くなるとヘイズが増大するだけでなく、金属アンチモンの析出、過剰のリン原子による濁り、アルカリ金属によるポリエステルの結晶促進効果、ファインと呼ばれる樹脂微粉末の結晶促進効果、等によりヘイズ値は増大する。従って、部分芳香族ポリアミドの添加量、ポリエステル組成物のアンチモン含有量、リン原子含有量、リン原子含有量、ファイン等の含有量を調整することによりヘイズを20%以下とすることが出来る。また、部分芳香族ポリアミドに芳香族ジカルボン酸成分等を共重合させるなど相溶性を高めたり、ポリエステルと部分芳香族ポリアミドとの屈折率を近づける等の方策も有効である。

本発明のポリエステル組成物を下記の測定法（５）に記載した方法で射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量（ A_t ）（ppm）と、射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量（ A_0 ）（ppm）との差（ $A_t - A_0$ ）が、20 ppm以下、好ましくは15 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下、最も好ましくは5 ppm以下であることが好ましい。射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差（ $A_t - A_0$ ）が20 ppmを超える場合には、

得られたポリエステル包装材料の香味保持性が悪くなる。また、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) の下限は 1 p p m であり、これ以下に低減するにはポリエステル組成物の生産条件を非生産的な条件にしなければならず、不経済である。

- 5 射出成形後のアセトアルデヒド含有量 (A_t) と射出成形前のアセトアルデヒド含有量 (A_0) との差 ($A_t - A_0$) が 20 p p m 以下のポリエステル組成物は、アセトアルデヒド含有量が 5 p p m 以下の熱可塑性ポリエステルか、あるいはアセトアルデヒド含有量が 10 p p m 以下で、かつ残存する重縮合触媒を失活処理した熱可塑性ポリエステルを構成成分として用いることによって得ることができる。

10 また、前記の差 ($A_t - A_0$) が 20 p p m 以下のポリエステル組成物は、アセトアルデヒド含有量が 10 p p m 以下の熱可塑性ポリエステルと部分芳香族ポリアミドとからなるポリエステル組成物を水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理することによっても得ることが出来る。

- 15 本発明のポリエステル組成物中のアセトアルデヒド含有量は 20 p p m 以下、好ましくは 15 p p m 以下、さらに好ましくは 10 p p m 以下である。本発明のポリエステル組成物中のアセトアルデヒド含有量が 20 p p m を超える場合には、ポリエステルの香味保持性が悪くなる。また、ポリエステル組成物中のアセトアルデヒド含有量の下限値は 3 p p m であり、これ以下に低減するには採算を度外視した成形となり問題である。

- 20 本発明のポリエステル組成物は、これを 290℃ で 30 分間溶融処理した時のアセトアルデヒド含有量の増加量 ($\Delta A A$) (p p m) が、好ましくは 20 p p m 以下、より好ましくは 15 p p m 以下、さらに好ましくは 13 p p m 以下である。溶融処理した時のアセトアルデヒド含有量の増加量 ($\Delta A A$) (p p m) が 20 p p m を超える場合は、使用済み後の P E T ボトルなどのリサイクル回収品を一部用いてポリエステル組成物を成形する際、得られたポリエステル組成物の A A 含有量を目的の値に低下させることが非常に困難となったり、またバージン P E T 樹脂へのリサイクル回収品の混合比率を極端に低下させなければならなくなる。

25 また、本発明中のポリエステル組成物中のホルムアルデヒド (以下、F A と略

することがある) 含有量は好ましくは3 ppm以下、より好ましくは2 ppm以下、さらに好ましくは1 ppm以下である。本発明のポリエステル組成物中のホルムアルデヒド含有量が3 ppmを超える場合には、ポリエステル組成物の香味保持性が悪くなる。

- 5 本発明のポリエステル組成物はポリエステル由来の環状3量体含有量が好ましくは0.7重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下である。

ポリエステル組成物中の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル3量体の含有量を0.7重量%以下に維持するためには、ポリエステル組成物中の前記環状

- 10 45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下であることが必要である。
ポリエステル組成物が耐熱性中空成形体の場合には、成形に用いるポリエステル組成物中の環状エステル3量体の含有量が0.70重量%を超える場合には、加熱金型表面への環状エステル3量体等のポリエステル由来のオリゴマー付着が経時的に増加し、金型清浄化のための掃除に多大な労力がかると同時に成形中断による経済的な損失をこうむることになる。下限値は0.10重量%であり、これ
- 15 以下に低減するには採算を度外視したポリエステルの製造条件を採用せねばならず、問題である。

また、本発明のポリエステル組成物は290℃の温度で30分間溶融処理した時の環状エステル3量体の増加量(ΔCT_1)が好ましくは0.40重量%以下、

20 より好ましくは0.3重量%以下である。

- ポリエステル組成物を290℃で30分間溶融処理した時の前記環状エステル3量体の増加量(ΔCT_2)を0.40重量%以下に維持するためには、290℃の温度で30分間溶融処理した時の環状エステル3量体の増加量(ΔCT_1)が0.40重量%以下、好ましくは0.35重量%以下、さらに好ましくは0.30重量%以下の熱可塑性ポリエステルを用いることが必要である。290℃の温度で30分間溶融処理した時の環状エステル3量体の増加量(ΔCT_1)が0.40重量%を越える熱可塑性ポリエステルを用いると、ポリエステル組成物を成形する際の樹脂溶融時に環状エステル3量体量が増加し、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透
- 25

明性が非常に悪化する。

290℃の温度で30分間溶融処理した時の環状エステル3量体の増加量 ($\Delta C T_1$) が0.40重量%以下である熱可塑性ポリエステルは、溶融重縮合後や固相重合後に得られた熱可塑性ポリエステルに残存する重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。熱可塑性ポリエステル中の重縮合触媒を失活処理する方法としては、前記したと同じ方法を用いることができる。

なお、熱可塑性ポリエステルがPETの場合は、環状エステル3量体とは、テレフタル酸とエチレングリコールとから構成される環状3量体のことである。

本発明のポリエステル組成物中の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル3量体の含有量は、好ましくは0.50重量%以下、より好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下であることが好ましい。ポリエステル組成物中の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル3量体の含有量が0.50重量%を超える場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、これが原因で得られた中空成形体の透明性が非常に悪化するとともに、香味保持性も悪くなり問題である。

本発明のポリエステル組成物中のメタキシリレン基含有環状アミド1量体の含有量は0.3重量%以下、好ましくは0.28重量%以下、さらに好ましくは0.25重量%以下であることが好ましい。ポリエステル組成物中の前記環状アミド1量体の含有量が0.3重量%を超える場合には、ポリエステル成形体に充填された内容物の香味保持性が悪くなり問題である。

これを達成するためには、本発明のポリエステル組成物中のメタキシリレン基含有環状アミド1量体の含有量が0.3重量%以下、好ましくは0.28重量%以下、さらに好ましくは0.25重量%以下であることが好ましい。

ポリエステル組成物中の環状アミド1量体の含有量が0.3重量%を超える場合には、耐熱性が向上したポリエステル組成物成形時の金型内面や金型のガスの排気口、排気管に異物が付着するために生じる金型汚れが非常に激しくなる。前記ポリエステル組成物中または前記ポリエステル組成物中の、前記環状アミド1量体の含有量の下限は、経済的な理由などから、0.001ppmであることが好ましい。環状アミド1量体は下記に記載する高速液体クロマトグラフ法によ

って測定することができる。

本発明のポリエステル組成物やポリエステル組成物中の環状アミド 1 量体の含有量を前記の値に調整する方法は、特に制限はなく、例えば下記のようにして製造することができる。すなわち、熱可塑性ポリエステルに対する部分芳香族ポリアミドの配合量に応じて、前記ポリエステル組成物中やポリエステル組成物中の環状アミド 1 量体の含有量が本発明の請求範囲の値を満足するように、環状アミド 1 量体含有量を減少させた部分芳香族ポリアミドを用いることによって達成することができる。また、部分芳香族ポリアミドを含むポリエステル組成物、あるいは前記ポリエステル組成物から得られたポリエステル組成物を水や有機溶剤などによって、前記の環状体を抽出除去することによっても達成することができる。前記環状アミド 1 量体含有量の少ない部分芳香族ポリアミドを製造する方法も何ら制限はなく、水や有機溶剤による抽出、重縮合条件の変更、減圧加熱処理およびこれらの方法を組合わせた方法等を挙げることができる。

本発明のポリエステルの極限粘度は、好ましくは 0.55～1.00 デシリットル/グラム、より好ましくは 0.58～0.95 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.60～0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

さらに、本発明のポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、部分芳香族ポリアミド 0.01～100 重量部、アミノ基含有化合物 5×10^{-4} ～1 重量部とからなることを特徴とするポリエステル組成物であっても良い。

アミノ基含有化合物の例としては、1,8-ジアミノナフタレート、3,4-ジアミノ安息香酸、2-アミノベンズアミド、ピウレット、マロンアミド、サリシルアミド、サリシルアニリド、o-フェニレンジアミン、o-メルカプトベンズアミド、N-アセチルグリシンアミド、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、4-アミノ-3-ヒドロキシ安息香酸、4,5-ジヒドロキシ-2,7-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム塩、2,3-ジアミノピリジン、2-アミノベンズスルホアミド、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ブ

ロパン、メラミン、ペンゾクアナミン、プロピオグアナミン、ステアロツアナミン、スピログアナミン、ステアリルアミン、ラウロイルアミン、エイコシルアミン、スピロアセタールジアミン、ポリオキシエチレンジアミン、アミノ基末端ポリエーテル、例えばアミノエチルエーテル化乃至アミノプロピルエーテル化ポリエチレングリコール及び／又はポリプロピレングリコール、アミノ末端ポリエステル、例えばアミノエチルエーテル化乃至アミノプロピルエーテル化ポリエチレンアジペート又はセバケート、アミノ末端ポリウレタン、アミノ末端ポリ尿素、アミノ基含有アクリル樹脂、例えば、2-アミノエチルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、3-アミノエチルアクリレート、3-アミノエチルメタクリレート、N-(2-アミノエチル)アミノエチルメタクリレート、N-(2-アミノエチル)アミノプロピルメタクリレートなどのアミノ基含有アクリレート又はメタクリレートとメチルメタクリレート、エチルアクリレート、スチレン等との共重合体、アミノ基変性オレフィン樹脂、例えばアミノ基含有アクリレート又はメタクリレートでグラフト変性したポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、アミノ基含有オルガノポリシロキサン、例えば3-アミノアルキルシロキサン単位とジメチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサンなどの単位を含むオルガノポリシロキサン、第一級アミノ基含有メラミン樹脂、第一級アミノ基含有グアナミン樹脂、第一級アミノ基含有アルキド樹脂、例えばアミノアルコール変性アルキド樹脂、アグマチン、アルカイン、オクトパミン、D-オクトピン、カダベリン、シスタミン、システアミン、スベルミジン、チラミン、スベルミン、トリブタミン、ノルアドレナリン、ヒスタミン、ピチアミン、ヒドロキシチラミン、5-ヒドロキシトリブタミン、ピポタウリン、アゼセリン、L-アスパラギン、L-アスパラギン酸、L- α -アミノ酪酸、L-アルギニン、L-アロイソロイシン、L-アロトレオニン、L-イソロイシン、L-エチオニン、L-オルニチン、L-カナバニン、L-カルボキシメチルシステイン、L-キヌレニン、グリシン、L-グルタミン、L-グルタミン酸、クレアチン、L-シスタチオニン、L-システイン、L-システイン酸、L-シスチン、L-シトルリン、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン、L-3,5-ジヒドロキシチロシン、L-セリン、L-チロキシン、L-チロシン、

5 L-トリプトファン、L-トレオニン、ノルバリン、ノルロイシン、L-バリン、
L-ヒスチジン、L-ヒドロキシプロリン、L-ヒドロキシリシン、L-フェニ
ルアラニン、L- α -フェニルグリシン、L-ホモセリン、L-メチオニン、L
10 L-1-メチルヒスチジン、L-ランチオニン、L-リシン、L-ロイシン、アク
チノマイシンC 1; アパミン、エレドイシン、オキシトシン、ガストリンII、L
-カルノシン、L-グルタチオン、L- γ -グルタミル-L-システイン、L-
システイニルグリシン、バソプレツシン、 α -メラノトロピン、インシュリン、
 α -キモトリプシン、グルカゴン、クルペイン、コルチコトロピン、サチライシ
ン、セクレチン、シトクロムC、チロカルシトニン、トリプシン、パパイン、ヒ
15 ストン、フェレドキシン、プロインシュリン、ペプシン、ヘモグロビン、ミオグ
ロビン、ラクトアルブミン、リゾチームが挙げられる。

ポリエステルおよび部分芳香族ポリアミドとしては前述のものをを用いることが
でき、ポリエステル組成物としてもアミノ基含有化合物が添加されている以外は
前述のものが好ましい。

15 アミノ基含有化合物の混合量は、ポリエステル100重量部に対して 5×10^{-3}
以上であることが好ましく、さらには 1×10^{-2} 以上であることが好ましい。

5×10^{-4} 重量部未満の場合、得られた成形体のAA含有量が低減されず、成
形体内容物の香味保持性が非常に悪くなることがある。また、1重量部を超える
場合は、得られた成形体がアミノ基含有化合物特有の色に着色され、実用性に乏
20 しいことがある。

発明のポリエステル組成物には、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫
外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反
応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、染料や顔料な
どの各種の添加剤を配合してもよい。また、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使
25 用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合す
ることも可能である。

また、本発明のポリエステル組成物がフィルムの場合には、滑り性、巻き性、
耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル組成物
中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸

バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、蔞酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または
5 共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を配合させることが出来る。

また、結晶化を促進させ、2軸延伸ブロー成形ボトルにする際の口栓部結晶化速度促進し、安定させるためポリエステル組成物にはポリオレフィン、部分芳香族ポリアミド以外のポリアミド、ポリオキシメチレン、ポリブチレンテレフタレート等を0.1ppb~1000ppm含有させても良い。これら樹脂の含有量
10 の下限は好ましくは0.5ppb、より好ましくは1ppbであり、上限は好ましくは100ppm、さらに好ましくは1ppm、特に好ましくは100ppbである。

これらの添加方法としては特開2002-249573等に詳細が記載されており、本出願にはこの内容を組み込み、参照することが出来る。

15 本発明のポリエステル組成物は、公知の製造方法によって得ることができる。

以下には、代表例として、熱可塑性ポリエステルがポリエチレンテレフタレート(PET)の場合、種々のポリエステル組成物の簡単な製法を説明する。

本発明のポリエステル組成物は、従来公知の方法により前記の熱可塑性ポリエステルと前記のポリアミドを混合して得ることができる。例えば、前記のポリアミドチップと前記の熱可塑性ポリエステルチップとをタンブラー、V型ブレンダー、
20 ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上熔融混合したもの、さらには必要に応じて熔融混合物を高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものなどが挙げられる。

25 さらに、前記ポリアミドを粉碎して用いてもよい。特に前記ポリアミドを少量用いる組成物の場合は好都合である。粉碎した場合の粒径は約10メッシュ以下が好ましい。また前記ポリアミドをヘキサフロロイソプロパノールなどの溶剤に溶解させた溶液を熱可塑性ポリエステルのチップの表面に付着させる方法、前記ポリアミド製の部材が存在する空間内で、前記熱可塑性ポリエステルを前記部材

に衝突接触させて前記熱可塑性ポリエステルチップ表面に前記ポリアミドを付着させる方法などが挙げられる。

本発明のポリエステル組成物がシート状物である場合は、例えば、押出機とダイを備えた一般的なシート成形機を用いて製造することができる。

- 5 またこのシート状物は、圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。また、本発明のポリエステル組成物は、電子レンジおよび／またはオープンレンジ等で食品を調理したり、あるいは冷凍食品を加熱するためのトレイ状容器の用途にも用いることができる。この場合は、シート状物をトレイ形状に成形後、熱結晶化させて耐熱性を向上させる。

- 10 本発明のポリエステル組成物が延伸フィルムである場合は、射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常PETの延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。

- 15 延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は80～130℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1.1～10倍、好ましくは1.5～8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1～8倍、好ましくは1.5～5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常0.5～2、好ましくは0.7～1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。
- 20 熱固定は通常緊張下、120℃～240℃、好ましくは150～230℃で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

- 25 中空成形体を製造するにあたっては、本発明のPET組成物から成形したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来PETのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常260～310℃の範囲である。延伸温度は通常70～120℃、好ましくは90～110℃で、延伸倍率は通常縦方向に1.5～3.

5 5 倍、円周方向に2～5 倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする飲料の場合には一般的に、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用される。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは120～180℃で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたプリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒータ設置オープン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒータで結晶化させる。

10 また、本発明のポリエステル組成物は、積層成形体や積層フィルム等の一構成層であることができる。特に、PETとの積層体の形で容器等に使用される。積層成形体の例としては、本発明のポリエステル組成物からなる外層とPET内層との二層から構成される二層構造あるいは本発明のポリエステル組成物からなる内層とPET外層との二層から構成される二層構造の成形体、本発明のポリエステル組成物を含む中間層とPETの外層および最内層から構成される三層構造あ
15 るいは本発明のポリエステル組成物を含む外層および最内層とPETの中間層から構成される三層構造の成形体、本発明のポリエステル組成物を含む中間層とPETの最内層、中心層および最内層から構成される五層構造の成形体等が挙げられる。PET層には、他のガスバリアー性樹脂、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合
20 使用することができる。

また、その他の積層成形体の例としては、ポリオレフィン等の熱可塑性ポリエステル以外の樹脂との積層成形体、紙や金属板等の異種の基材との積層成形体が挙げられる。

25 前記の積層成形体の厚み及び各層の厚みには特に制限は無い。また前記の積層成形体は、シート状物、フィルム状物、板状物、中空体、容器等、種々の形状で使用可能である。

前記の積層体の製造は、樹脂層の種類に対応した数の押出機と多層多種ダイスを使用して共押出しにより行うこともできるし、また樹脂層の種類に対応した数の射出機と共射出ランナーおよび射出型を使用して共射出により行うこともでき

る。

本発明のポリエステル組成物は、ラミネート金属板の片面あるいは両面にラミネートするフィルムであることができる。用いられる金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等が挙げられる。

- 5 ラミネート法としては、従来公知の方法が適用でき、特に限定されないが、有機溶剤フリーが達成でき、残留溶剤による食料品の味や臭いに対する悪影響が回避できるサーマルラミネート法で行うことが好ましい。なかでも、金属板の通電加工によるサーマルラミネート法が特に推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時にラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

- 10 なお、接着剤を用いてフィルムを金属板にラミネートできることはいうまでもない。

また、金属容器は、前記ラミネート金属板を用いて成形することによって得られる。前記金属容器の成形方法は特に限定されるものではない。また、金属容器の形状も特に限定されるものではないが、絞り成型、絞りしごき成型、ストレッチドロ成型等の成型加工により製缶されるいわゆる２ピース缶への適用が好ましいが、例えばレトルト食品やコーヒー飲料等の食料品を充填するのに好適な天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる３ピース缶へも適用可能である。

- 15 なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

20 発明を実施するための最良の形態

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

(評価方法)

25 (１) 極限粘度 (IV)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール (2 : 3 重量比) 混合溶媒中 30℃での溶液粘度から求めた。(単位はデシリットル/グラム)

(２) ポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール含有量 (以下「DEG含有量」という)

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合（モル％）で表した。

（３）環状エステル３量体の含有量（以下「CT含有量」という）（重量％）

5 試料 300 mg をヘキサフルオロイソプロパノール／クロロフォルム混合液（容量比＝２／３）3 ml に溶解し、さらにクロロフォルム 30 ml を加えて希釈する。これにメタノール 15 ml を加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド 10 ml で定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状エステル３量体を定量した。

（４）アセトアルデヒド含有量（以下「AA含有量」という）（ppm）

10 試料／蒸留水＝１グラム／２cc を窒素置換したガラスアンプルに入れたあと、窒素シール下にアンプル上部を溶封し、160℃で２時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度を ppm で表示した。

（５）ホルムアルデヒド含有量（以下「FA含有量」という）（ppm）

15 試料／蒸留水＝６グラム／１２cc を窒素置換したガラスアンプルに入れた後、窒素シール下にアンプル上部を溶封し、160℃で２時間抽出処理を行い、冷却した。その後、抽出液中のホルムアルデヒドをジニトロフェニルヒドラジンで誘導体化し、高速液体クロマトグラフィーで測定した。濃度は ppm で表示した。

（６）射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差（以下「 $A_t - A_0$ 」という）

20 (ppm)

下記（１７）に記載した方法で段付き成形板を射出成形し、2mm厚みのプレート（図１のＡ部）より試料を採取し、（４）の測定方法によってアセトアルデヒド含有量（ A_t ）を求め、下記の式より射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差を求める。

25 射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差（ $A_t - A_0$ ）（ppm）＝

射出成形後の段付成形板のアセトアルデヒド含有量（ A_t ）（ppm）－射出成形前の乾燥したポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量（ A_0 ）（ppm）

（７）ポリエステル組成物の溶融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量（以

下「 $\Delta A A$ 」という) (ppm)

ポリエステル組成物より約1~3mm角の試料3gを採取し、これをガラス製試験管に入れて約50~70℃で真空乾燥したあと常圧窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに30分浸漬させて熔融処理する。熔融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量は、次式により求める。

熔融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量 (ppm) =

熔融処理後のアセトアルデヒド含有量 (ppm) - 熔融処理前の乾燥後のアセトアルデヒド含有量 (ppm)

(8) ポリエステルの熔融処理時の環状エステル3量体増加量 (以下「 $\Delta C T_1$ 量」という) (重量%) およびポリエステル組成物の熔融処理時の環状エステル3量体増加量 (以下「 $\Delta C T_2$ 量」という) (重量%)

乾燥したポリエステルチップあるいはポリエステル組成物、3gをガラス製試験管に入れ、常圧窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに30分浸漬させ熔融処理する。ポリエステル組成物は約1~3mm角の大きさにカットして測定に供する。

ポリエステル熔融処理時の環状エステル3量体増加量 ($\Delta C T_1$ 量) およびポリエステル組成物の熔融処理時の環状エステル3量体増加量 ($\Delta C T_2$ 量) は、次式により求める。

熔融処理時の環状エステル3量体増加量 (重量%) =

熔融処理後の環状エステル3量体含有量 (重量%) - 熔融処理前の環状エステル3量体含有量 (重量%)

(9) メタキシリレン基含有ポリアミドおよびポリエステル包装材料の環状アミド1量体含有量 (以下「CM含有量」という) (重量%)

試料100mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合液 (容量比=2/3) 3mlに溶解し、さらにクロロホルム20mlを加えて希釈し、メタノール10mlを加える。これをエバポレータにより濃縮し、ジメチルホルムアミド20mlに再溶解する。遠心濾過後、高速液体クロマトグラフ法により定量した。

(10) メタキシリレン基含有ポリアミドの相対粘度 (以下「 R_v 」という)

試料 0.25 g を 96% 硫酸 25 ml に溶解し、この溶液 10 ml をオストワルド粘度管にて 20℃ で測定、下式より求めた。

$$R_v = t / t_0$$

t_0 : 溶媒の落下秒数

5 t : 試料溶液の落下秒数

(11) メタキシリレン基含有ポリアミド、ポリエステル組成物およびポリエステル組成物のナトリウム原子含有量（以下「Na 含有量」という）

試料を白金るつばにて灰化分解し、6 mol/L 塩酸を加えて蒸発乾固する。

1. 2 mol/L 塩酸で溶解し、原子吸光で定量して求めた。

10 (12) リン原子含有量 (ppm) (以下、ポリエステル組成物中のリン原子含有量を「X」、ポリエステル包装材料のリン原子含有量を「Y」という)

試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・過塩素酸系または硫酸・過酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とする。ついで、1 mol/L 硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させてリンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の 830 nm の吸光度を吸光光度計（島津 UV-150-02）で測定して、比色定量する。

15 (13) ポリエステル中の残存アンチモン原子の定量 (ppm)

ポリエステルチップを 300℃ で熔融処理した後、蛍光 X 線法で定量した。

(14) ファインの含有量の測定

20 樹脂約 0.5 kg を、JIS-Z8801 による呼び寸法 1.7 mm の金網をはった篩（直径 30 cm）の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振とう機 SNF-7 で 1800 rpm で 1 分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計 20 kg 篩った。

25 篩の下にふるい落とされたファインは、イオン交換水で洗浄し岩城硝子社製 G1 ガラスフィルターで濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で 100℃ で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン重量 / 篩いにかけた全樹脂重量、である。

(15) 金型汚れの評価

窒素ガスを用いた乾燥機で乾燥した熱可塑性ポリエステルチップの所定量および窒素ガスを用いた乾燥機で乾燥したメタキシリレン基含有ポリアミドチップの所定量をドライブレンドし、これを用いて名機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度285℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポプラスト社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約145℃に設定した金型内で熱固定し、1000ccの中空成形体を得た。同様の条件で2000本の中空成形体を連続的に延伸ブロー成形し、その前後における金型表面の状態を目視で観察し、下記のように評価した。

- ◎ : 連続成形試験の前後において変化なし
- : 連続成形試験後にわずかに付着物あり
- △ : 連続成形試験後にかなり付着物あり
- × : 連続成形試験後に付着物が非常に多い

【0001】

(16) 色調 (Color-L値)

下記(17)の成形体(肉厚2mm)より試料を切り取り、東京電色(株)製色差計TC-1500MC-88型を用いて測定した。Color-L値は測定値が100に近いほど白色、0に近づくほど灰色から黒を示す。また、測定の際は、予め装置を電源投入後1時間以上放置して十分安定させて行った。

(17) 段付成形板の成形

段付成形板の成形においては、減圧乾燥機を用いて140℃で16時間程度減圧乾燥したポリエステルおよびメタキシリレン基含有ポリアミドのチップを名機製作所製射出成型機M-150C-DM型射出成型機により図1、図2に示すようにゲート部(G)を有する、2mm~11mm(A部の厚み=2mm、B部の厚み=3mm、C部の厚み=4mm、D部の厚み=5mm、E部の厚み=10mm、F部の厚み=11mm)の厚さの段付成形板を射出成形した。

ヤマト科学製真空乾燥器DP61型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルおよびメタキシリレン基含有ポリアミドのチップを用い、成形中にチップの吸湿を

防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス（窒素ガス）パージを行った。M-150C-DM射出成形機による可塑化条件としては、フィードスク
リュウ回転数=70%、スクリュウ回転数=120rpm、背圧0.5MPa、シリ
ンダー温度はホッパー直下から順に45℃、250℃、以降ノズルを含め290℃
5 に設定した。射出条件は射出速度及び保圧速度は20%、また成形品重量が14
6±0.2gになるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に
対して0.5MPa低く調整した。

射出時間、保圧時間はそれぞれ上限を10秒、7秒、冷却時間は50秒に設定し、
成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね75秒程度である。

10 金型には常時、水温10℃の冷却水を導入し温調するが、成形安定時の金型表面
温度は22℃前後である。

成形品特性評価用のテストプレートは、成形材料導入し樹脂置換を行った後、
成形開始から11~18ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものと
した。

15 2mm厚みのプレート（図1のA部）は昇温時の結晶化温度（Tc1）測定、
5mm厚みのプレート（図1のD部）はヘイズ（霞度%）測定、に使用する。

（18）中空成形体の透明性

a) 非耐熱中空成形体：実施例1において記載した方法で成形した中空成形体
の外観を目視で観察し、下記の評価基準によって評価した。

20 b) 耐熱中空成形体：（15）の成形後に得られた中空成形体の外観を目視で観察
し、下記の評価基準によって評価した。短期透明性は10本成形後、連続成形透
明性は2000本後で評価した。

（評価基準）

- ◎ : 透明である
- 25 ○ : 実用的な範囲で透明であり、未溶融物等の異物は見られない
- △ : 実用的な範囲で透明であるが、未溶融物等の異物が認められる。
- × : 透明性に劣る、着色が認められる、又は未溶融物が見られる

（19）官能試験

a) 非耐熱中空成形体：沸騰した蒸留水を50℃に冷却後、中空成形体に入れ

密栓後30分保持し、その後50℃で10日間放置し、開栓後風味、臭いなどの試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

- 5 b)耐熱中空成形体:中空成形体に沸騰した蒸留水を入れ密栓後30分保持し、その後50℃で5日間放置し、開栓後前記と同様に風味、臭いなどの試験を行った。

(評価基準)

- 10 ◎ : 異味、臭いを感じない
○ : ブランクとの差をわずかに感じる
△ : ブランクとの差を感じる
× : ブランクとのかなりの差を感じる
×× : ブランクとの非常に大きな差を感じる

(20) 酸素透過量 (cc/容器1本・24hr・atm)

- 15 Modern Controls 社製酸素透過量測定器OX-TRAN100により、1000ccのボトル1本当りの透過量として20℃、0%RHで測定した。

(21) 中空成形体の黄変度

(15) の3000本成形後に得られた中空成形体の外観を目視で観察し、下記のように評価した。

- 20 ◎ : 着色は見られない。
○ : 着色が見られるが、実用的な範囲である。
× : 着色がひどく、実用性に乏しい。

(ポリエチレンテレフタレート (PET))

- 25 中空成形体の評価試験に用いたPET (1A) ~ (1E)、(2A) ~ (2E) の特性を表1に示す。これらのPETは、Ge系触媒を用いて連続熔融重縮合一固相重合装置で重合したものである。また、(2A) および (2B) は固相重合後イオン交換水中90℃で5時間処理したものである。なお、これらのPETのDEG含有量は約2.8モル%であった。

また、アンチモンを触媒として用いたPET (3A)、(3B)、(3C) の特性を表1に示す。(DEG含有量はすべて約2.7モル%) PET (3A)、(3B)

は、すべて連続熔融重縮合—固相重合装置で重合したものであり、またPET(3C)は連続熔融重縮合装置による熔融重縮合PETを回分式固相重合装置でIVを上げたものである。

5

表1 ポリエステルの特性

	IV (dl/g)	AA含有量 (ppm)	CT含有量 (重量%)	Δ CT量 (重量%)	リン含有量 (ppm)	ファイン 含有量 (ppm)	残存Sb 含有量 (ppm)
PET(1A)	0.74	2.6	0.30	0.06	55	50	0(Ge触媒)
PET(1B)	0.74	2.9	0.31	0.13	55	65	0(Ge触媒)
PET(1C)	0.75	2.8	0.51	0.52	55	65	0(Ge触媒)
PET(1D)	0.75	9.3	0.61	0.50	0	約500	0(Ge触媒)
PET(1E)	0.75	2.8	0.65	0.50	55	約500	0(Ge触媒)
PET(2A)	0.74	2.7	0.30	0.04	30	50	0(Ge触媒)
PET(2B)	0.74	2.9	0.33	0.10	30	50	0(Ge触媒)
PET(2C)	0.75	3.0	0.53	0.50	34	60	0(Ge触媒)
PET(2D)	0.75	8.0	0.60	0.50	0	約500	0(Ge触媒)
PET(2E)	0.75	3.0	0.65	0.53	50	約500	0(Ge触媒)
PET(3A)	0.78	3.0	0.32	未測定	30	80	180
PET(3B)	0.78	3.2	0.32	未測定	30	80	230
PET(3C)	0.79	3.2	0.33	未測定	30	5000	160

10 (メタキシリレン基含有ポリアミド (Ny-MXD6))

使用したNy-MXD6 (1F) ~ (1I)、(2F) ~ (2I)、(3D)、(3E)の特性を表2に示す。

Ny-MXD6 (1F) ~ (1H)、(2F) ~ (2H)、(3D)、(3E)は、耐圧重縮合釜中でメタキシリレンジアミンとアジピン酸をNaOHやNaH₂PO₂・H₂Oの存在下において加圧下および常圧下に加熱して重縮合する回分式方法により得たものである。 Ny-MXD6 (1F) ~ (1H)、(2F) ~ (2H)のナトリウム量としては次亜リン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムのナトリ

15

ウム原子の合計量としてリン原子の 3.0 倍モル～3.5 倍モルになるようにした。なお、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の使用比率および重合条件を変更することによって特性を変化させた。

- 5 Ny-MXD6 (1I) および (2I) も、Ny-MXD6 (1H) と同様の重合方法により得たものであるがリン原子含有化合物、およびアルカリ化合物は添加しなかった。

表2 ポリアミドの特性

	Rv	リン含有量 (ppm)	Na含有量 (ppm)	CM含有量 (重量%)	AEG (μ mol/g)	CEG (μ mol/g)	AEG/ CEG
Ny-MXD6(1F)	1.80	290	650	0.48	185	35	5.3
Ny-MXD6(1G)	1.95	55	120	0.59	86	70	1.2
Ny-MXD6(1H)	2.20	675	1500	1.50	73	70	1.0
Ny-MXD6(1I)	2.30	0	0	1.20	50	75	0.7
Ny-MXD6(2F)	1.85	180	400	0.45	156	80	2.0
Ny-MXD6(2G)	1.87	350	780	0.56	140	98	1.4
Ny-MXD6(2H)	2.20	750	1900	1.70	80	63	1.3
Ny-MXD6(2I)	2.20	0	0	1.60	77	65	1.2
Ny-MXD6(3D)	1.30	210	400	0.45	190	157	1.2
Ny-MXD6(3E)	1.80	150	300	0.60	155	75	2.1

10

(実施例 1)

- 15 PET (1C) 100 重量部に対して Ny-MXD6 (1G) 2 重量部を用い、これらをそれぞれ評価方法 (15) に記した乾燥方法により乾燥後ドライブレンドし、これを用いて名機製作所製 M-150C (DM) 射出成型機により樹脂温度 285℃ でプリフォームを成形した。このプリフォームをコーポプラスト社製 LB-01E 延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、2000cc の非耐熱中空成形体を得た。

- 20 得られた中空成形体の特性の評価結果を表 3 に示す。

ポリエステル組成物のナトリウム含有量は2 ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は8 ppmであり、中空成形体のAA含有量は10 ppm、FA含有量は0.4 ppm、官能試験評価は「◎」、透明性は「◎」であり、透明性および香味保持性に非常に優れた中空成形体を得ることができた。

5 (実施例2)

PET (1C) 100重量部に対してNy-MXD6 (1F) 10重量部を用いて、実施例1と同様にして2000 ccの中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

10 ポリエステル組成物のナトリウム含有量は59 ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は6 ppmであり、中空成形体のAA含有量は8 ppm、FA含有量は0.2 ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「◎」であり問題なかった。また酸素バリアー性も改善されている。

(実施例3)

15 PET (1C) 100重量部に対してNy-MXD6 (1F) 30重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

20 ポリエステル組成物のナトリウム含有量は150 ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は5 ppmであり、中空成形体のAA含有量は6 ppm、FA含有量は0.1 ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり問題なかった。

(比較例1)

PET (1D) 100重量部に対してNy-MXD6 (1I) 10重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

25 ポリエステル組成物のナトリウム含有量は0 ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は18 ppmであり、中空成形体のAA含有量は22 ppm、FA含有量は4.8 ppm、透明性は「× (着色未溶解物が見られる)」と悪く、実用性がないものであった。

(比較例2)

PET (1E) 100重量部に対してNy-MXD6 (1H) 30重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

5 ポリエステル組成物のナトリウム含有量は346ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は11ppmであり、中空成形体のAA含有量は15ppm、FA含有量は4.2ppm、であったが、透明性は「× (透明性に劣る)」、官能試験評価は「××」と悪く、実用性がないものであった。

(比較例3)

10 PET (1D) 100重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

(実施例4)

15 PET (1A) 100重量部に対してNy-MXD6 (G) 10重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表4に示す。

20 ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は5ppmであり、中空成形体のナトリウム含有量は11ppm、中空成形体のAA含有量は9ppm、 Δ AA含有量は10ppm、FA含有量は0.3ppm、環状エステル3量体含有量は0.32重量%、環状エステル3量体含有量の増加量 (Δ CT₂量) は0.04重量%、CM含有量は530ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

(実施例5)

25 PET (1B) 100重量部に対してNy-MXD6 (1F) 20重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表4に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は5ppmであり、中空成形体のナトリウム含有量は108ppm、中空成形体

のAA含有量は7 ppm、 Δ AA含有量は10 ppm、FA含有量は0.1 ppm、環状エステル3量体含有量は0.34重量%、環状エステル3量体含有量の増加量(Δ CT₂量)は0.09重量%、CM含有量は1100 ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

5 (実施例6)

PET (A) 100重量部に対してNy-MXD6 (1F) 30重量部を用いて、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表4に示す。

10 ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差($A_t - A_0$)は4 ppmであり、中空成形体のナトリウム含有量は150 ppm、中空成形体のAA含有量は5 ppm、 Δ AA含有量は8 ppm、FA含有量は0.1 ppm、環状エステル3量体含有量は0.31重量%、環状エステル3量体含有量の増加量(Δ CT₂量)は0.05重量%、CM含有量は1400 ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

15 (比較例4)

PET (1D) 100重量部に対してNy-MXD6 (1I) 0.05重量部を用いて、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表4に示す。

20 ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差($A_t - A_0$)は27 ppmであり、中空成形体のリン含有量は0 ppm、中空成形体のAA含有量は41 ppm、 Δ AA含有量は35 ppm、FA含有量は5.4 ppm、環状エステル3量体含有量は0.66重量%、環状エステル3量体含有量の増加量(Δ CT₂量)は0.50重量%、官能試験評価は「××」、透明性は「×」と悪く、また金型汚れもひどかった。

25 (比較例5)

PET (1E) 100重量部に対してNy-MXD6 (1H) 30重量部を用いて、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表4に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は7 ppmであり、中空成形体のナトリウム含有量は346 ppm、中空成形体のAA含有量は13 ppm、 Δ AA含有量は18 ppm、FA含有量は4.3 ppm、環状エステル3量体含有量は0.71重量%、環状エステル3量体含有量の増加量 (ΔCT_2 量) は0.52重量%、CM含有量は3800 ppm、官能試験評価は「××」、透明性は「×」と悪く、また金型汚れもひどかった。

表 3 ポリエステル組成物および中空成形体の特性

	PET (重量部)	NY-MXD6 (重量部)	ポリエステル組成物		中空成形体				
			Na含有量 (ppm)	A _t -A ₀ (ppm)	AA含有量 (ppm)	FA含有量 (ppm)	透明 性	官能 試験	酸素透過量 (cc/容器1本・ 24hr・atm)
実施例1	(1C) 100	(1G) 2	2	8	10	0.2	◎	◎	—
実施例2	(1C) 100	(1F) 10	59	6	8	0.4	○	◎	0.30
実施例3	(1C) 100	(1F) 30	150	5	6	0.1	○	○	0.20
比較例1	(1D) 100	(1I) 10	0	18	22	4.8	×	○	0.30
比較例2	(1E) 100	(1H) 30	346	11	15	4.2	×	×	0.17
比較例3	(1D) 100	—	0	32	47	6.5	◎	×	0.58

表 4 中空成形体の特性

表 4	中空成形体の特性			中空成形体特性										
	PET (重量部)	NY-MXD6 (重量部)		Na 含有量 (ppm)	AA 含有量 (ppm)	ΔAA (ppm)	FA 含有量 (ppm)	CT 含有量 (重量%)	ΔCT ₂ (重量%)	CM 含有量 (ppm)	透明 性	官能 試験	酸素透過量 (cc/容器1本・ 24hr・atm)	金型 汚れ
実施例 4	(1A)	100	(1G)	10	9	10	0.3	0.32	0.04	530	○	○	0.31	◎
実施例 5	(1B)	100	(1F)	20	7	10	0.1	0.34	0.09	1100	○	○	0.20	◎
実施例 6	(1A)	100	(1F)	30	5	8	0.1	0.31	0.05	1400	○	○	0.17	◎
比較例 4	(1D)	100	(1I)	0.05	0	35	5.4	0.66	0.50	10	×	×	0.57	×
比較例 5	(1E)	100	(1H)	30	346	18	4.3	0.71	0.52	3800	×	×	0.17	×

CT=環状エステル3量体 CM=環状アミド1量体

(実施例 7)

PET (2C) 100 重量部に対してNy-MXD6 (2F) 2 重量部を用い、これらをそれぞれ評価方法 (15) に記した乾燥方法により乾燥後ドライブレン
ドし、これを用いて名機製作所製M-150C (DM) 射出成型機により樹脂温
度285℃でプリフォームを成形した。このプリフォームをコーポプラスト社製
LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、2000ccの
非耐熱中空成形体を得た。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表5に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は36ppm、射出成形前後のアセトアルデ
ヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は9ppmであり、中空成形体のAA含有量は10
ppm、FA含有量は0.4ppm、官能試験評価は「◎」、透明性は「◎」であ
り、透明性および香味保持性に非常に優れた中空成形体を得ることができた。

(実施例 8)

PET (2C) 100 重量部に対してNy-MXD6 (2F) 10 重量部を用
いて、実施例7と同様にして2000ccの中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表5に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は47ppm、射出成形前後のアセトアルデヒ
ド含有量の差 ($A_t - A_0$) は6ppmであり、中空成形体のAA含有量は9pp
m、FA含有量は0.1ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「◎」であり問
題なかった。また酸素バリアー性も改善されている。

(実施例 9)

PET (2C) 100 重量部に対してNy-MXD6 (2G) 30 重量部を用
いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表5に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は107ppm、射出成形前後のアセトアルデ
ヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は5ppmであり、中空成形体のAA含有量は6p
pm、FA含有量は0.1ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり
問題なかった。

(比較例 6)

PET (2D) 100重量部に対してNy-MXD6 (2I) 10重量部を用いて、実施例7と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表5に示す。

5 ポリエステル組成物のリン含有量は0 ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は23 ppmであり、中空成形体のAA含有量は29 ppm、FA含有量は4.8 ppm、透明性は「× (透明性に劣り、かつ着色未溶融物が見られる)」、官能試験評価は「△」と悪く、実用性がないものであった。
(比較例7)

10 PET (2E) 100重量部に対してNy-MXD6 (2H) 30重量部を用いて、実施例7と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表5に示す。

15 ポリエステル組成物のリン含有量は211 ppm、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は12 ppmであり、中空成形体のAA含有量は15 ppm、FA含有量は4.1 ppm、であったが、透明性は「× (透明性に劣る)」、官能試験評価は「××」と悪く、実用性がないものであった。
(比較例8)

PET (2D) 100重量部を用いて、実施例7と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表5に示す。

20 (実施例10)

PET (2A) 100重量部に対してNy-MXD6 (2F) 10重量部を用いて、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表6に示す。

25 ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は5 ppmであり、中空成形体のリン含有量は44 ppm、中空成形体のAA含有量は8 ppm、△AA含有量は11 ppm、FA含有量は0.2 ppm、環状エステル3量体含有量は0.32重量%、環状エステル3量体含有量の増加量 (ΔCT_2 量) は0.05重量%、CM含有量は510 ppm、官能試験評価は「○」、

透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

(実施例 11)

PET (2B) 100 重量部に対してNy-MXD6 (2G) 20 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も
5 行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 6 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 5 ppm であり、中空成形体のリン含有量は 83 ppm、中空成形体の AA 含有量は 8 ppm、 Δ AA 含有量は 11 ppm、FA 含有量は 0.1 ppm、環状
10 エステル 3 量体含有量は 0.37 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 (Δ CT₂量) は 0.10 重量%、CM 含有量は 1000 ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

(実施例 12)

PET (2A) 100 重量部に対してNy-MXD6 (2G) 30 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も
15 行った。得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 6 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 4 ppm であり、中空成形体のリン含有量は 104 ppm、中空成形体の AA 含有量は 6 ppm、 Δ AA 含有量は 9 ppm、FA 含有量は 0.1 ppm、環状
20 エステル 3 量体含有量は 0.32 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 (Δ CT₂量) は 0.05 重量%、CM 含有量は 1300 ppm、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

(比較例 9)

PET (2D) 100 重量部に対してNy-MXD6 (2I) 0.05 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も
25 行った。得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 6 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 25 ppm であり、中空成形体のリン含有量は 0 ppm、中空成形体の AA 含有量は 40 ppm、 Δ AA 含有量は 35 ppm、FA 含有量は 6.5 ppm、

環状エステル3量体含有量は0.65重量%、環状エステル3量体含有量の増加量(ΔCT_2 量)は0.51重量%、官能試験評価は「×」、透明性は「×(透明性に劣り、かつ着色未溶融物が見られる)」と悪く、また金型汚れもひどかった。

(比較例10)

- 5 PET(2E)100重量部に対してNy-MXD6(2H)30重量部を用いて、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表6に示す。

- 10 ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差($A_t - A_o$)は7ppmであり、中空成形体のリン含有量は211ppm、中空成形体のAA含有量は13ppm、 ΔAA 含有量は17ppm、FA含有量は4.2ppm、環状エステル3量体含有量は0.70重量%、環状エステル3量体含有量の増加量(ΔCT_2 量)は0.54重量%、CM含有量は4000ppm、官能試験評価は「××」、透明性は「×(透明性に劣る)」と悪く、また金型汚れもひどかった。

15

表5 ポリエステル組成物および中空成形体の特性

	PET		NY-		ポリエステル組成物		中空成形体				
	(重量部)		MXD6 (重量部)		リン含有量 (ppm)	A ₁ -A ₀ (ppm)	AA含有量 (ppm)	FA含有量 (ppm)	透明 性	官能 試験	酸素透過量 (cc/容器1本・ 24hr・atm)
実施例7	(2C)	100	(2F)	2	36	9	10	0.4	◎	◎	—
実施例8	(2C)	100	(2F)	10	47	6	9	0.1	○	◎	0.30
実施例9	(2C)	100	(2G)	30	107	5	6	0.1	○	○	0.20
比較例6	(2D)	100	(2I)	10	0	23	29	4.8	x	△	0.30
比較例7	(2E)	100	(2H)	30	211	12	15	4.1	x	x x	0.17
比較例8	(2D)	100	—	—	0	31	45	6.2	◎	x x	0.58

表6 中空成形体の特性

中空成形体の特性					中空成形体特性										
	PET (重量部)		NY-MXD6 (重量部)		リン 含有量 (ppm)	AA 含有量 (ppm)	ΔAA (ppm)	FA 含有量 (ppm)	CT 含有量 (重量%)	ΔCT ₂ (重量%)	CM 含有量 (ppm)	透明 性	官能 試験	酸素透過量 (cc/容器1本・ 24hr・atm)	金型 汚れ
実施例10	(2A)	100	(2F)	10	44	8	11	0.2	0.32	0.05	510	○	○	0.31	◎
実施例11	(2B)	100	(2G)	20	83	8	11	0.1	0.37	0.10	1000	○	○	0.20	○
実施例12	(2A)	100	(2G)	30	104	6	9	0.1	0.32	0.05	1300	○	○	0.17	◎
比較例 9	(2D)	100	(2I)	0.05	0	40	35	6.5	0.65	0.51	10	x	x	0.57	x
比較例10	(2E)	100	(2H)	30	211	13	17	4.2	0.70	0.54	4000	x	x x	0.17	x

CT=環状エステル3量体 CM=環状アミド1量体

(実施例 13)

PET (3A) 100 重量部に対してNy-MXD6 (3E) 0.5 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により成形板、中空成形体を成形し評価を行った。

- 5 得られた成形板、および中空成形体の特性及び評価結果を表7に示す。
射出成形により得られた成形板は色調、ヘイズともに良好であった。また、中空成形体のAA含有量は7 ppm、FA含有量は0.1 ppm、官能試験評価は0.7、外観は実用的な範囲で透明であった。

(実施例 14)

- 10 PET (3A) 100 重量部に対してNy-MXD6 (3E) 3.0 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により成形板、中空成形体を成形し評価を行った。

- 得られた成形板、および中空成形体の特性及び評価結果を表7に示す。
射出成形により得られた成形板は色調、ヘイズともに良好であった。また、中空
15 成形体のAA含有量は6 ppm、FA含有量は0.08 ppm、官能試験評価は0.6、外観は実用的な範囲で透明であった。

(実施例 15)

- 20 PET (3A) 100 重量部に対してNy-MXD6 (3D) 3.0 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により成形板、中空成形体を成形し評価を行った。得られた成形板、および中空成形体の特性及び評価結果を表7に示す。

射出成形により得られた成形板は色調、ヘイズともに良好であった。また、中空成形体のAA含有量は7 ppm、FA含有量は0.07 ppm、官能試験評価は0.6、外観は実用的な範囲で透明であった。

(実施例 16)

- 25 PET (3A) 100 重量部に対してNy-MXD6 (3E) 20.0 重量部を用いて、評価方法 (15) の方法により成形板、中空成形体を成形し評価を行った。得られた成形板、および中空成形体の特性及び評価結果を表7に示す。

射出成形により得られた成形板は色調、ヘイズともに良好であった。また、中空成形体のAA含有量は6 ppm、FA含有量は0.05 ppm、官能試験評価

は0.7、外観は実用的な範囲で透明であった。

(比較例11)

PET(3B)100重量部に対してNy-MXD6(3E)3.0重量部を用いて、評価方法(15)の方法により成形板、中空成形体を成形し評価を行った。

- 5 得られた成形板、および中空成形体の特性及び評価結果を表7に示す。
射出成形により得られた成形板はColor-L値が低く、黒ずんでいた。また、中空成形体のAA含有量は9ppm、FA含有量は0.5ppm、官能試験評価は0.8と良好であったが、透明性は悪かった。

(比較例12)

- 10 PET(3C)100重量部に対してNy-MXD6(3E)20.0重量部を用いて、評価方法(15)の方法により成形板、中空成形体を成形し評価を行った。

得られた成形板、および中空成形体の特性及び評価結果を表7に示す。

- 15 射出成形により得られた成形板の色調はよかったが、ヘイズ値が高かった。また、中空成形体のAA含有量は10ppm、FA含有量は0.3ppm、官能試験評価は0.8と良好であったが、透明性は悪かった。

表7

	項目	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 11	比較例 12
ポリ エステル 組成物	PET(3A) (重量部)	100	100	100	100		
	PET(3B) (重量部)					100	
	PET(3C) (重量部)						100
	Ny-MXD6(3D) (重量部)			3.0			
	Ny-MXD6(3E) (重量部)	0.5	3.0		20.0	3.0	20.0
成形板	ヘイズ(%、2mm)	0.6	1.0	0.8	15.0	22.4	32.1
	色調(Color-L値) (2mm)	89.1	88.5	88.7	86.4	78.9	87.7
	At-AO(ppm)	5	4	4	3	7	6
中空 成形体	AA含有量(ppm)	7	6	7	6	9	10
	FA含有量(ppm)	0.1	0.08	0.07	0.05	0.5	0.3
	透明性	○	○	○	○	×	×
	官能試験	0.7	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8
	酸素透過率(cc/本・24hr・atm)	—	—	—	0.20	—	—

(実施例 17)

PET (4a) 100 重量部に対してNy-MXD6 (4b) 1.0 重量部、
2-アミノベンズアミド (東京化成工業 (株) 製試薬) 0.03 重量部を用いて、
評価方法 (15) の方法により中空成形体を成形し、その成形体のCM含有量、
CT含有量、AA含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表8に示す。

なお、PET (4a) は連続溶融重縮合—固相重合装置で重合した後、イオン交換水中で約90℃で3時間、熱水処理したものであり、Ge残存量40ppm、リン残存量35ppm、IV0.74dl/g、AA含有量2.4ppm、CT含有量0.31重量%、 ΔCT_1 0.04重量%である。また、Ny-MXD6 (4b) はRv1.8、CM含有量2.3重量%である。

(実施例 18～20、比較例 13、14)

表8に示す割合で実施例1と同様に中空成形体を作製して評価した。結果を表8に示す。なお、1,8-ジアミノナフタレートは東京化成工業 (株) 製の試薬を用いた。

表8

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 13	比較例 14
ポリエ ステル 組成物	PET(4a) (重量部)	100	100	100	100	100	100
	Ny-MXD6(4c) (重量部)	1.0	0.5	0.5	10.0		
	2-アミノベンズアミド (重量部)	0.03		0.05	0.05	1.2	
	1,8-ジアミノナフタレート(重量部)		0.10				
成形板	ヘイズ(%、5mm)	7.4	5.8	5.1	15.2	22.0	1.5
中空 成形体	AA含有量(ppm)	7	8	8	7	10	28
	FA含有量(ppm)	0.2	0.1	0.1	0.1	4.2	6.7
	CT含有量(重量%)	0.35	0.37	0.38	0.36	0.35	0.37
	CM合計含有量(重量%)	0.02	0.01	0.01	0.23	—	—
	金型汚れ	○	○	○	○	△	○
	透明性	○	○	○	○	×	○
	黄変度	○	○	○	○	×	○
	官能試験	0.7	0.7	0.6	0.7	2.6	2.5
	酸素透過量 (cc/容器1本・24hr・atm)	—	—	—	0.20	—	—

＜発明の効果＞

本発明のポリエステル組成物によれば、透明性、熱安定性および香味保持性、あるいは透明性、熱安定性、香味保持性およびガスバリアー性に優れたポリエステル組成物が得られ、また本発明のポリエステル組成物は、上述したように、清涼飲料などの飲料用包装材料として非常に好適である。

5

請求の範囲

1. 熱可塑性ポリエステル100重量部と、部分芳香族ポリアミド0.1～50重量部とからなるポリエステル組成物であって、記ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が0.1～300ppmの範囲内であることを特徴とするポリエステル組成物。
2. 熱可塑性ポリエステル100重量部と、部分芳香族ポリアミド0.1～50重量部とからなるポリエステル組成物であって、ポリエステル組成物中のリン原子含有量が5～200ppmの範囲であることを特徴とするポリエステル組成物。
3. 熱可塑性ポリエステル組成物中のリン原子含有量が5～200ppmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。
4. 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を主体とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主体とするグリコール成分とからなる熱可塑性ポリエステル100重量部と、部分芳香族ポリアミド0.01～30重量部とからなるポリエステル組成物であって、該ポリエステル組成物を290℃の成形温度で射出成形して得られた成形体のColor-L値が80.0以上であり、かつヘイズが20%以下であることを特徴とするポリエステル組成物。
5. アンチモン原子の含有量が200ppm以下であることを特徴とする請求項4に記載のポリエステル組成物。
6. 熱可塑性ポリエステル組成物中のアルカリ金属原子含有量が0.1～300ppm、リン原子含有量が5～200ppmであることを特徴とする請求項4または5に記載のポリエステル組成物。
7. 熱可塑性ポリエステル100重量部と、部分芳香族ポリアミド0.01～10

0重量部、アミノ基含有化合物 $5 \times 10^{-4} \sim 1$ 重量部とからなることを特徴とするポリエステル組成物。

5 8. 部分芳香族ポリアミドがメタキシリレン基含有ポリアミドであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル組成物。

9. 熱可塑性ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル組成物。

10

10. ポリエステル組成物を射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量(A_t) (ppm) と、射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量(A_0) (ppm) との差($A_t - A_0$) が、20 ppm以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル組成物。

15

11. 熱可塑性ポリエステル由来の環状3量体の含有量が0.7重量%以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のポリエステル組成物。

20

12. 290℃で30分間熔融処理した際の熱可塑性ポリエステル由来の環状3量体増加量が0.4重量%以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のポリエステル組成物。

13. 請求項1～12いずれかのポリエステル組成物を成形してなることを特徴とするポリエステル包装材料。

25

14. 包装材料が、中空成形体、シート状物、フィルムの少なくともいずれかであることを特徴とする請求項13に記載のポリエステル包装材料。

図 1

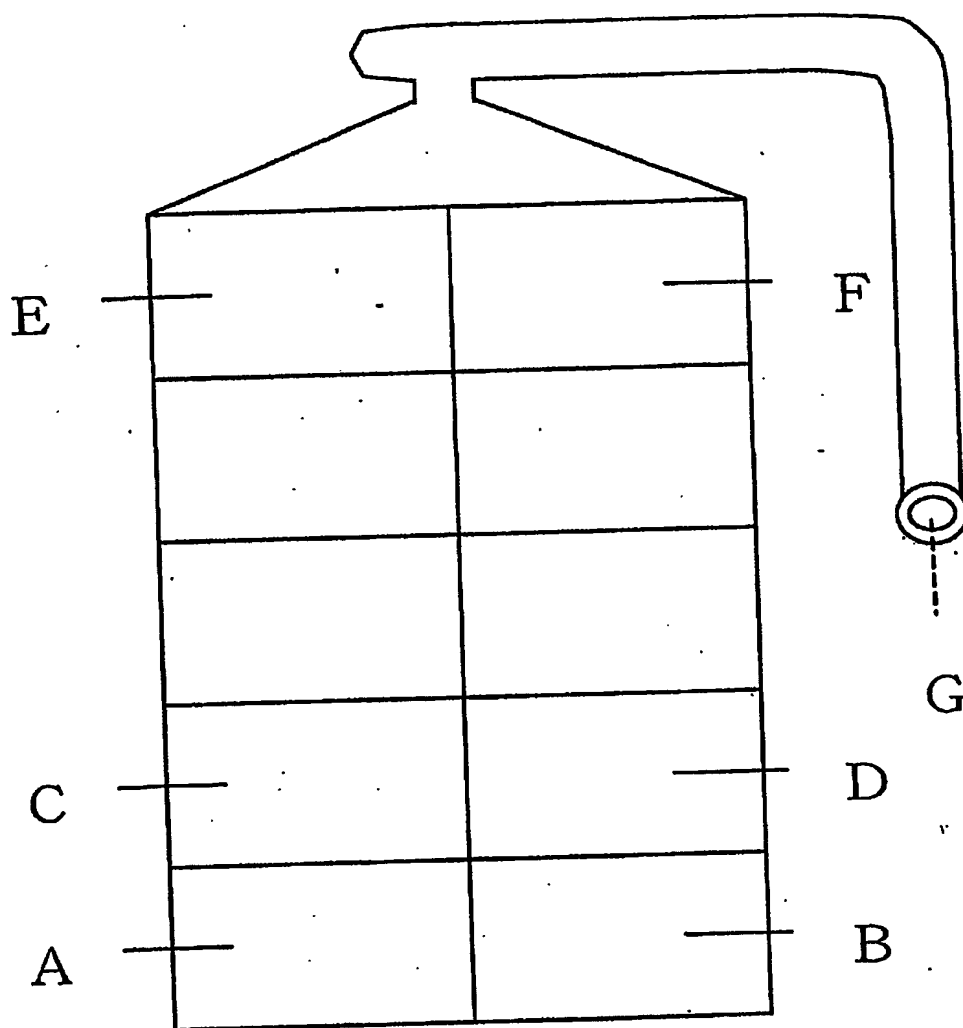
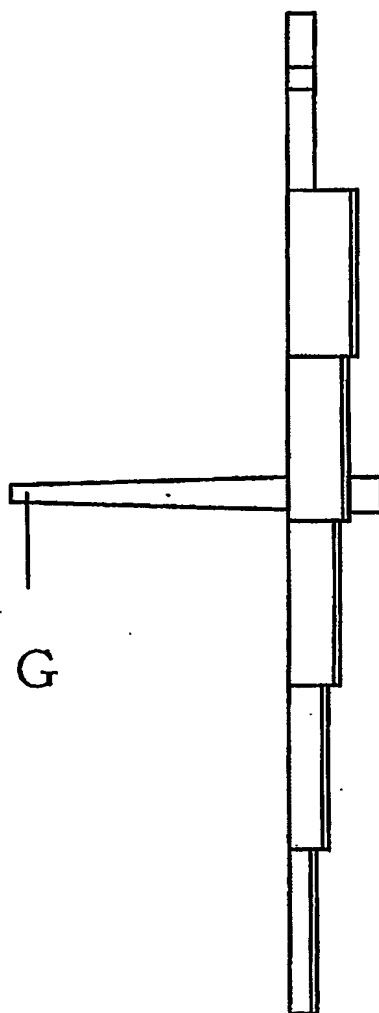


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/00-67/02, C08L77/00-77/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/15629 A1 (EASTMAN CHEMICAL CO.), 01 May, 1997 (01.05.97), Page 17, lines 2 to 19 & JP 11-513745 A Page 2, lines 2 to 12 & US 5650469 A	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2003 (19.06.03)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02, C08L 77/00- 77/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 97/15629 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1997. 05. 01、第17頁第2-19行 & JP 11-513745 A、第2頁第2-12行 & US 5650469 A	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
19. 06. 03

国際調査報告の発送日
01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456